

(19)



(11) Publication number: 07165881 A

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(Ref-8)

(21) Application number: 05316949

(51) Int'l. Cl.: C08G 59/24 C08K 3/00 C08K 7/04
C08L 63/00 C09K 9/02

(22) Application date: 16.12.93

(30) Priority:

(43) Date of application 27.06.95
publication:(84) Designated
contracting states:(71) Applicant: TOSHIBA CORP
TOSHIBA CHEM CORP(72) Inventor: NAKANO TOSHIYUKI
TAKEI MASAFUMI
KANEZASHI YASUHISA
ICHIKAWA ICHIROU

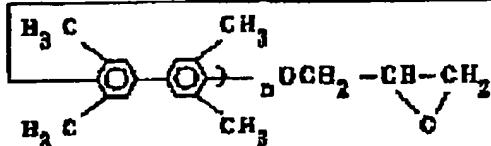
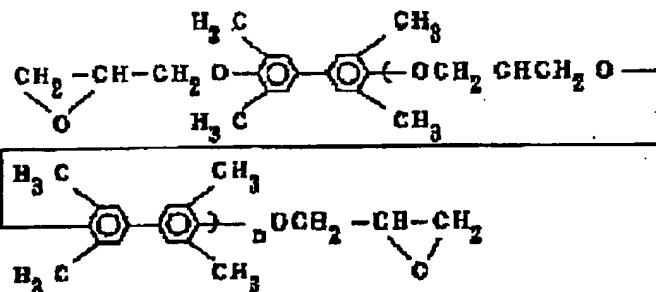
(74) Representative:

(54) RESIN COMPOSITION
AND NONDESTRUCTIVE
TESTING METHOD FOR IT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. which has specified photochromic properties, and enables the nondestructive determination of degree of cure by compounding a specific biphenyl epoxy compd., a curing agent, and inorg. filler.

CONSTITUTION: A resin compsn. which changes its color to reddish purple with an absorption band of 460-600nm by ultraviolet exposure and is photochromic, i.e., reversibly returns to its original color by heating, is obtd. by compounding a biphenyl epoxy compd. of the formula (wherein n is 0 or 1-10), a curing agent for the resin, and a granular or fibrous inorg. filler. Currently the degree of cure of an epoxy resin molding is obtd. e.g. by determining its Tg from the change in its specific heat using a differential scanning calorimeter and in this case, it is necessary to take a test specimen from the molding. On the other hand, the photochromic properties of the above compsn. enables the nondestructive quantification of its heat hysteresis and degree of cure from the degree of coloration due to ultraviolet rays or discoloration due to



Ref. 8

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165881

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/24	NHQ			
C 08 K 3/00	NKT			
7/04				
C 08 L 63/00	NLD			
C 09 K 9/02	B			

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-316949
 (22) 出願日 平成5年(1993)12月16日

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 神奈川県川崎市幸区横川町72番地
 (71) 出願人 390022415
 東芝ケミカル株式会社
 東京都港区新橋3丁目3番9号
 (72) 発明者 中野 優之
 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内
 (72) 発明者 武井 雅文
 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内
 (74) 代理人 弁理士 木内 光春
 最終頁に続く

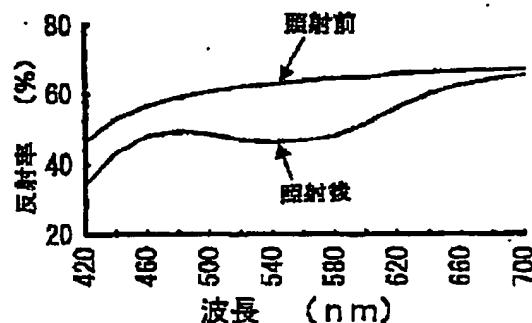
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物とその非破壊測定方法

(55) 【要約】

【目的】 非破壊的に製品の硬化度を把握することが可能な樹脂組成物とその非破壊測定方法を提供する。

【構成】 本発明の樹脂組成物は、ビフェニル型エポキシ化合物と、エポキシ樹脂用硬化剤と、粒子状または繊維状の無機質充填剤とを含み、紫外線照射により460～660nmの吸収帯を持つ赤紫色に変化し、加熱によって可逆的に元の色相に戻るフォトクロミック的性質を有する。この樹脂組成物のフォトクロミック的性質を利用して、紫外線照射による着色、あるいは加熱による退色の度合いから、樹脂組成物の熟履歴および硬化度を非破壊的に定量する。

紫外線照射前後の反射スペクトル

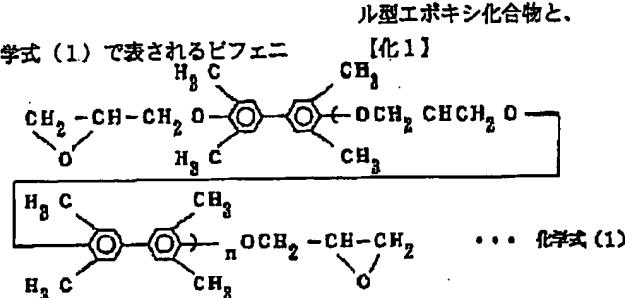


(2)

特開平7-165881

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式(1)で表されるビフェニ



(式中、nは0または1~10の整数を示す)

エポキシ樹脂用硬化剤と、

粒子状または繊維状の無機質充填剤と、を含み、紫外線照射により460~660nmの吸収帯を持つ赤紫色に変化し、加熱によって可逆的に元の色相に戻るフォトクロミック的性質を有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物を対象とし、この樹脂組成物のフォトクロミック的性質を利用して、紫外線照射による着色、あるいは加熱による退色の度合から、樹脂組成物の熱履歴および硬化度を非破壊的に定量することを特徴とする樹脂組成物の非破壊測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気機器の絶縁材料、構造材料として好適な樹脂組成物に係わり、特に、諸特性を損なうことなく硬化度を非破壊的に定量することができる注型用エポキシ樹脂組成物とその非破壊測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂注型品は、電気絶縁性・機械的特性に優れているため、絶縁構造物などとして、各種の産業分野で広く利用されている。そして、近年の産業用機器の小型化、大電圧化、大容量化、使用環境の過酷化に伴い、絶縁物には信頼性の向上、品質の安定性が求められている。特に、送電線系統の分野では、公共性の観点から絶縁物に高度の信頼性が求められている。

【0003】 通常、エポキシ樹脂注型品は、金型に樹脂を注入し、加熱による1次硬化後脱型し、次に、製品の諸特性を出すため加熱による2次硬化(後硬化)を行

う。この2次硬化の際の硬化条件によって、エポキシ樹脂注型品の耐熱性や機械的特性などの諸性能が決定されるため、品質管理上、この2次硬化の際の製品の熱履歴と樹脂の硬化度を把握することは極めて重要である。

【0004】 このうち、エポキシ樹脂注型品の硬化の熱履歴を把握するためには、通常、金型の温度を記録する方法が採用されている。また、エポキシ樹脂注型品の樹脂の硬化度を把握するためには、各種の分析方法が採用されている。このような分析方法の一つとして、例えば、示差走査熱量計を用いて樹脂硬化物の比熱変化によるガラス転移温度を測定する方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、エポキシ樹脂注型品の硬化度を把握するために、前述したような分析方法を用いて樹脂の硬化度を直接測定する場合には、測定試料を製品からサンプリングする必要があり、結果的に製品を破壊することになる。したがって、従来の方法を用いて非破壊的に製品の硬化度を把握することは困難である。

【0006】 本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、非破壊的に製品の硬化度を把握することができる樹脂組成物とその非破壊測定方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の樹脂組成物は、下記の化学式(1)で表されるビフェニル型エポキシ化合物と、

【化2】

20

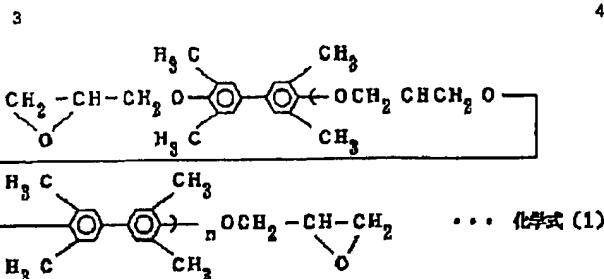
30

40

50

(3)

特開平7-165881



(式中、nは0または1~10の整数を示す)

エポキシ樹脂用硬化剤と、粒子状または繊維状の無機充填剤とを含み、紫外線照射により460~660nmの吸収帯を持つ赤紫色に変化し、加熱によって可逆的に元の色相に戻るフォトクロミック的性質を有することを特徴としている。

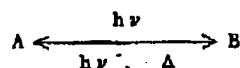
【0008】請求項2に記載の樹脂組成物の非破壊測定方法は、請求項1記載の樹脂組成物を対象とし、この樹脂組成物のフォトクロミック的性質を利用して、紫外線照射による着色、あるいは加熱による退色の度合いから、樹脂組成物の熱履歴および硬化度を非破壊的に定量することを特徴としている。

【0009】

【作用】以上のように、ビフェニル型エポキシ化合物と、エポキシ樹脂用硬化剤、および粒子状または繊維状の無機質充填剤を含む本発明の樹脂組成物においては、この樹脂組成物の硬化物が有するフォトクロミック的性質と硬化度との関係を利用して、光学的な方法により非破壊的に硬化度を測定することができる。以下には、このフォトクロミック的性質と硬化度との関係について説明する。

【0010】まず、フォトクロミック的性質とは、フォトクロミズムと呼ばれる現象を示す性質である。そして、フォトクロミズムとは、単一の化学種が、光の作用により、分子量を変えることなく、吸収スペクトルの異なる2つの異性体を可逆的に生成する現象である。このフォトクロミズムは、多くの無機・有機材料で観測されており、次の化学式(2)で模式化されている。

【化3】



この化学式(2)において、B状態は、ミリ秒から数カ月の寿命を持つ光または熱によってAに戻る例があるものとされる。また、このようなフォトクロミズムを示す系よりなる材料一般をフォトクロミックと呼ぶ。このようなフォトクロミックは、繰り返し使用できること、光により局部的に修正することができることなどの利点を有することから、最近では、高密度記録材料などの分野における利用が進められている。

【0011】本発明は、請求項1で示される構成の樹脂

組成物の硬化物が、このようなフォトクロミズムを示すという新たな発見に基づいて提案されたものである。すなわち、本出願の発明者は、請求項1で示される構成の樹脂組成物の硬化物が、紫外線を照射した場合に、460~660nmの波長の吸収帯を有する赤紫色に変化し、かつ、加熱によって可逆的に元の色相に戻るフォトクロミズムを示すことを発見した。また、このフォトクロミックにおける紫外線照射による樹脂の色相変化の程度と、樹脂の硬化度（ガラス転移温度）との間に相関関係があることを発見した。

【0012】したがって、本発明の樹脂組成物においては、このようなフォトクロミック的性質を利用するにより、硬化樹脂の硬化度（ガラス転移温度）を光学的手段によって非破壊的に測定することができる。具体的には、予め色差とガラス転移温度との関係を求めておき、一定量の紫外線を樹脂表面に照射し、樹脂表面の色相変化を色差計を用いて測定することにより、前述の色差とガラス転移温度との関係から、硬化樹脂のガラス転移温度を非破壊的に測定することができる。また、本発明の樹脂組成物においては、その特異なフォトクロミック的性質を利用することにより、硬化時の熱履歴についても、光学的手段によって非破壊的に知ることが可能となる。

【0013】例えば、本発明の樹脂組成物によるエポキシ樹脂注型品の製造時には、金型に樹脂を注入し、加熱による1次硬化後脱型し、この脱型後、2次硬化前の製品に一定量の紫外線を照射し変色させ、色差計により光学的に色相を測定する。次に、2次硬化後の製品の色相を測定することにより、変色の度合いから、硬化樹脂のガラス転移温度を非破壊的に測定することができるとともに、2次硬化における熱履歴を非破壊的に把握することができる。

【0014】以上、製造時における作用を示したが、機器に組み込まれる前に同様な方法により注型品を変色させることにより、機器の使用時にエポキシ樹脂注型品に加わる熱履歴を知ることが可能となる。例えば、色相、退色時間、および温度の関係から、機器に組み込まれた製品に加わる熱履歴（雰囲気温度など）を非破壊的に把握することなどが可能となる。

【0015】

【実施例】以下には、本発明の樹脂組成物を、ガス絶縁開閉器に用いられる絶縁スペーサに適用した一実施例を示す。まず、下記の表1に示す樹脂組成物を用いて、金型に樹脂を注入し、加熱処理して硬化させ、絶縁スペーサを製造した。次に、このように製造した絶縁スペーサの樹脂表面に、高圧水銀灯を用いて紫外線を照射し、紫外線照射時間に対する樹脂表面の色差の変化を色差計で測定した。図1にこの測定結果を示す。この図1から、紫外線照射時間が長くなるほど、確実に色差が大きくなることがわかる。

【0016】
【表1】
本発明のエポキシ樹脂注型品の材料組成

材料名称	製造メーカー	配合比 (重量比)
CT200 (DGEBA型エポキシ樹脂)	長瀬チバ㈱	70
YX4000 (ビフェニル型エポキシ樹脂)	旭化成ケミカルズ	30
HT903 (無水フタル酸)	長瀬チバ㈱	35
アルミナ粒子 (平均粒径10μm)	—	300

また、表1に示す樹脂組成物を用いて同様に製造した絶縁スペーサの樹脂表面に高圧水銀灯を用いて紫外線を照射し、樹脂表面の色差 ($\Delta E a' b'$) を8.5にした。この後、絶縁スペーサを加熱処理し、その加熱温度と退色時間 (赤紫色消失時間) の関係を調べたところ、図2に示すような結果が得られた。この図2から、加熱温度が高くなるほど、確実に退色時間 (赤紫色消失時間) が短くなることがわかる。

【0017】さらに、表1に示す樹脂組成物を用いて同様に製造した絶縁スペーサの樹脂表面に高圧水銀灯を用いて10分間紫外線を照射し、この紫外線照射前後の紫外可視波長領域の反射スペクトルを調べたところ、図3に示すような結果が得られた。この図3に示すように、本実施例の絶縁スペーサの樹脂表面は、紫外線照射により460~660nmの波長の吸収帯を有する赤紫色に変化し、また、加熱することにより可逆的に元の色相に戻るフォトクロミズムを示す。

【0018】したがって、以上のようなフォトクロミズムを利用して、加熱温度と色差との関係から、2次硬化時の熱履歴を非破壊的に把握することができる。さらに、色相、退色時間、および温度の関係を予め求めておくことにより、機器に組み込まれた製品に加わる熱履歴 (昇温速度など) を非破壊的に把握することができる。

【0019】次に、表1に示す樹脂組成物を用いて同様に製造した絶縁スペーサの樹脂表面に高圧水銀灯を用いて10分間紫外線を照射し、樹脂のガラス転移温度と樹脂表面の色差 ($\Delta E a' b'$) との関係を調べたところ、図4に示すような結果が得られた。この図4から、ガラス転移温度が高くなるほど、確実に色差が大きくなることがわかる。したがって、このようなガラス転移温度と色差との関係を利用して、規定量の紫外線を照射した樹脂表面の色相変化を色差計で測定することにより、樹脂の硬化度 (ガラス転移温度) を非破壊的に容易に把握することができる。

握することができる。

【0020】以上のように、本実施例においては、ガラス転移温度や加熱温度と色差との関係を予め求め、樹脂組成物のフォトクロミズムを利用して、樹脂表面の色相変化を色差計で測定することにより、2次硬化時における樹脂のガラス転移温度を非破壊的に容易に把握することができ、かつ、2次硬化時における熱履歴についても非破壊的に容易に把握することができる。また、色相、退色時間、および温度の関係を予め求めておくことにより、機器に組み込まれた製品に加わる熱履歴 (昇温速度など) を非破壊的に把握することもできる。

【0021】なお、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、例えば、樹脂組成物の具体的な組成は、適宜変更可能である。また、このような組成に応じて、ガラス転移温度や加熱温度と色差との関係は変化するが、前記実施例と同様にしてそのような関係を予め求めておくことにより、樹脂組成物のフォトクロミズムを利用して、同様にガラス転移温度および熱履歴を非破壊的に把握することができる。

【0022】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の樹脂組成物とその非破壊測定方法によれば、光学的手段を用いることにより、樹脂組成物のフォトクロミズムを利用して、樹脂硬化度 (ガラス転移温度) や、製品製造時の熱履歴、および機器に組み込まれた製品に加わる熱履歴などを、非破壊的に容易に把握することができ、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる樹脂組成物 (表1) を用いて製作したガス絶縁開閉器用絶縁スペーサ表面に高圧水銀灯を用いて紫外線を照射し、紫外線照射時間に対する樹脂表面の色差 ($\Delta E a' b'$) の変化を色差計を用いて測定した結果を示すグラフ。

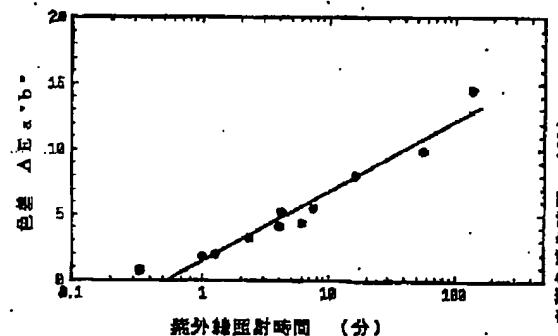
【図2】本発明に係わる樹脂組成物 (表1) を用いて製

作したガス絶縁開閉器用絶縁スペーサ表面に高圧水銀灯を用いて紫外線を照射し、樹脂表面の色差 ($\Delta E_{a^*b^*}$) を 8.5 にした後、絶縁スペーサを加熱処理した際の加熱温度と退色時間の関係を示すグラフ。

【図 3】本発明に係わる樹脂組成物（表 1）を用いて製作したガス絶縁開閉器用絶縁スペーサ表面に高圧水銀灯を用いて 1 分間紫外線を照射した際の、紫外線照射前

【図 1】

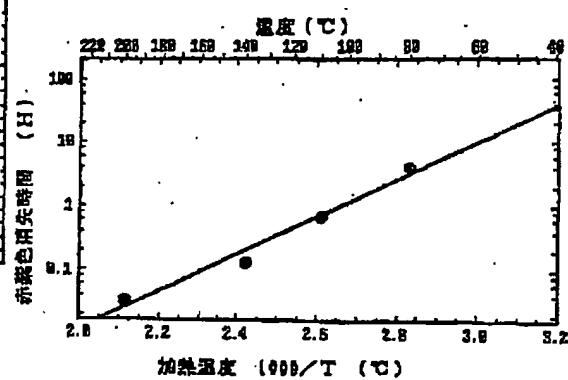
紫外線照射時間と色差との関係



【図 3】

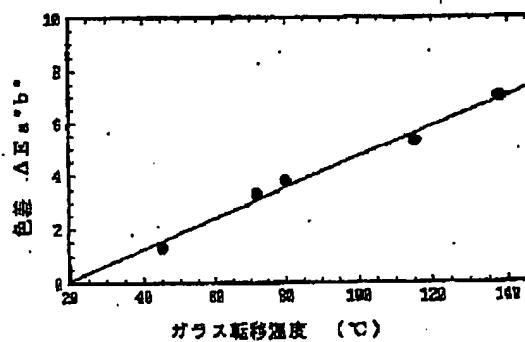
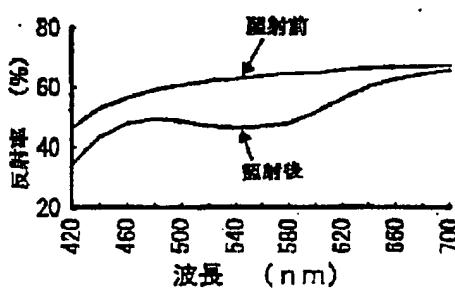
【図 2】

加熱温度と退色時間との関係



【図 4】

樹脂のガラス転移温度と紫外線照射後の色差との関係



フロントページの続き

(72)発明者 金指 康寿
神奈川県横浜市鶴見区寛政町21-4 東芝
ケミカル株式会社入舟事業所内

(72)発明者 市川 以知郎
神奈川県横浜市鶴見区寛政町21-4 東芝
ケミカル株式会社入舟事業所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.